

公告 昭 32.8.1 出願 昭 30.5.10 特願 昭 30-13027

発 明 者 溝 口 貞 雄 赤穂市坂越329
 同 川 上 博 同 所
 出 願 人 大日本紡績株式会社 尼崎市東本町1の50
 代理人 弁理士 三 枝 八 郎

(全3頁)

ポリビニルアルコール系合成繊維の架橋アセ
 タール化法

発明の詳細なる説明

本発明は常法により紡出せるポリビニルアルコール繊維を湿潤状態のまま、又は乾燥或は熱処理等を施した後、グリオキザール、サクシンアルデヒド、 α -ヒドロキシアデポアルデヒド、マロンアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のダイアルデヒド或は之等アルデヒドのアセタール化物に酸触媒及塩類を共存せしめたる水溶液中に特に重亜硫酸塩、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、エチレンジアミン、青酸等のアルデヒドと附加化合物を形成し得る物質を添加したるアセタール化浴にて処理することを特徴とするポリビニルアルコール系合成繊維の架橋アセタール化方法に係り、特にアルコール類を共存せしめることなく或は得られたる繊維を更に漂白処理せずとも容易に耐熱水性の優れた白色繊維を製造し得しめ以てその工業的実施を容易且経済的ならしめるに在る。

常法により紡出せるポリビニルアルコール繊維を湿潤状態のまま又は乾燥或は熱処理等を施した後、グリオキザール、サクシンアルデヒド、 α -ヒドロキシアデポアルデヒド、マロンアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のダイアルデヒド或は之等アルデヒドのアセタールによりアセタール化を行い耐熱水性及弾性度の優れた繊維を得ることは知られているが、一般にダイアルデヒドは酸性の水の中に於ては常温に於ても可なり不安定であり特に通常のアセタール化を行うに必要な60~70℃の温度或はそれ以上の高温に於ては非常に不安定となりこれらのダイアルデヒドは直ちに重合を起してアセタール化浴は非常に着色して来る。従つてダイアルデヒド又はそのアセタールによる単なる水系アセタール化浴により処理した繊維は

一般に甚しく着色し純白な繊維を得ることが困難である。従つて従来はメチルアルコール、エチルアルコール等の有機溶媒を多量に含有したアセタール化浴を使用するか又は単なる水系アセタール化浴を使用して得られる着色した繊維に対して晒粉或は亜塩素酸曹達等の漂白剤による漂白を行うかのいづれかの方法が採用されて来た。

例えばテトラメトキシプロパン（マロンアルデヒドのアセタール）に就いて常法により湿式紡糸した湿潤状態のポリビニルアルコール繊維に対してメタノール—水系及単なる水系の両者のアセタール化反応を比較してみると次のようになる。

(i) メタノール—水系アセタール化

テトラメトキシ プロパン	1%	}	反応温度	60℃
硫 酸	2%		反応時間	4時間
メタノール	65%		溶 比	40倍
水	32%			

(ii) 水—芒硝系アセタール化

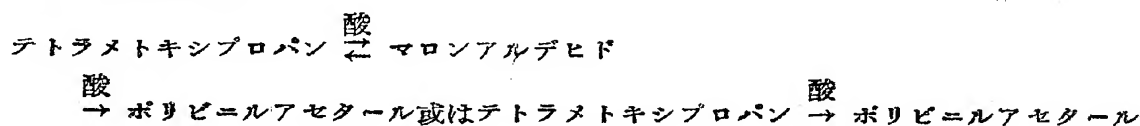
テトラメトキシ プロパン	1%	}	反応温度	60℃
硫 酸	2%		反応時間	4時間
芒 硝	15%		溶 比	40倍
水	82%			

(i)と(ii)とはメタノール及水が芒硝及水により置換せられている点が異つてのみで他のアセタール化条件は全く同一であり、得られた繊維は何れも100℃の沸騰水に充分耐えるが、(i)により得られた繊維は全く純白であるに対して、(ii)により得られた繊維は黄褐色に着色し、そのまゝでは実用性にとばしい。この両者の差異を検討するに、前者に於てはテトラメトキシプロパンが硫酸の存在下でマロンアルデヒドに変化するが此の変

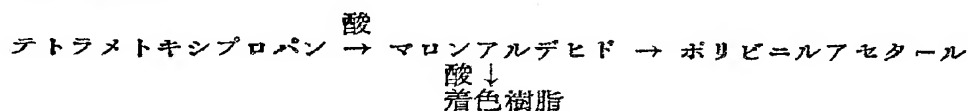
化は可逆的で一定の平衡状態に達し浴中のテトラメトキシプロパンの一部がマロンアルデヒドに変化し、此のマロンアルデヒドがポリビニルアルコールと反応するか又はテトラメトキシプロパンが直ちに交換アセタール化するかその何れかでありマロンアルデヒドとして存在する機会は少い。然るに後者に於ては殆ど全部のテトラメトキシプロパンはマロンアルデヒドに変化する。従つて前者*

*に於てはダイアルデヒド相互による重合は殆ど起り難いが、後者に於てはダイアルデヒド相互の重合が極めて起り易く従つて着色物質を形成するに至ると推定される。即ちダイアルデヒドの状態で酸性水溶液中に存在せしめる事が特に着色の原因となるわけである。此の関係を図示すれば次の如くなる。

(I) メタノール—水系



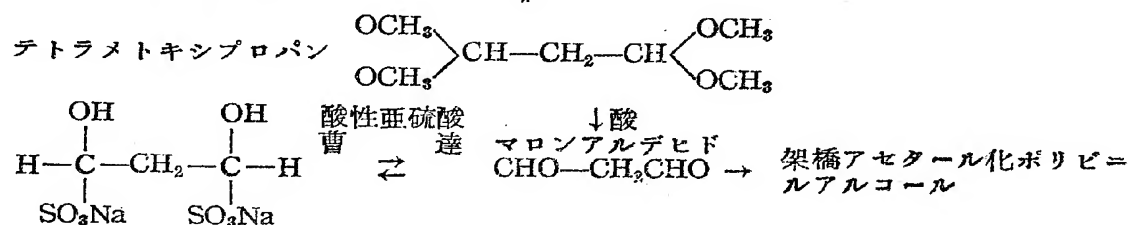
(II) 水—芒硝系



本発明者等は此の点に着眼し上記の水—芒硝系のアセタール化浴中に酸性亜硫酸曹達或は亜硫酸曹達等の如きアルデヒドと附加化合物を形成し然もアルデヒドと可逆的な平衡関係を保持し得る物質を添加しアルデヒド相互の重合を防止する事により全く着色せざる安定なアセタール化浴を使用する研究を行へる結果所期の目的を達成する事が出来た。本発明によれば高価な有機溶媒を使用することなく上記物質を少量添加することにより従*

*来の水—芒硝系のアセタール化浴では数分後で着色するのに対して数日或は数十日高温度に放置するも無色透明で極めて安定なアセタール化浴を製造出来、然も此のアセタール化浴を用いて処理して得られたアセタール化繊維は純白にして何等漂白処理を施す要なく、耐熱水性良好であつた。

本発明による方法を酸性亜硫酸曹達及びテトラメトキシプロパンに就いて式で示すと次の如くである。



即ちテトラメトキシプロパンは単なる酸性水溶液中に於て酸により直ちにマロンアルデヒドになり生成したマロンアルデヒドは酸性亜硫酸曹達と結合して附加化合物を形成し一定の平衡状態になりマロンアルデヒドがポリビニルアルコールとの反応に消費されるとマロンアルデヒドは附加化合物の変化により補充される。斯くしてアセタール化浴中に遊離するマロンアルデヒドは常に少量であるから重合による着色物質は形成され難く、アセタール化浴は高温度に於ても無色であると考えられる。

上記は本発明の特徴とする所をダイアルデヒド或はそのアセタールとしてテトラメトキシプロパンを用いその酸性水溶液にアルデヒドと附加化合物を形成し得る物質として酸性亜硫酸曹達を用いたる場合をあげ詳述したが、本発明は之に限定せられることなくすべてのダイアルデヒド或はそのアセタールによる架橋アセタール化反応に適用され、水溶液中に於て行い得るのみならず、その実施に当つてメチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール等の水に可溶なアルコール類その他の有機溶媒を添加共存せしめるも常に同様

な効果があり更に又以上に述べた酸性亜硫酸曹達の他は亜硫酸曹達の他ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、フェニルヒドラジン、エチレンジアミン、アムモニア、青酸等のアルデヒドと附加化合物を形成し得る物質をアセタール化浴中に添加する場合にも同様に所期の目的を達し得るものである。

以下実施例に就いて説明する。

実施例 1

常法により湿式紡糸した平均重合度1400のポリビニルアルコール繊維を湿潤状態のままテトラメトキシプロパン1%、硫酸10%、芒硝13%、酸性亜硫酸曹達1%を含有する水溶液中で70℃ 4時間処理すれば、アセタール化浴は全く無色透明にして、得られたアセタール化繊維は純白にして然も100℃の沸騰水中に1時間浸漬するも収縮率は5.2%であり耐熱水性良好である。

実施例 2

常法により湿式紡糸したポリビニルアルコール繊維を芒硝の飽和水溶液中で95℃に於て50%湿熱延伸後 α -ヒドロキシアデポアルデヒド1%、酸性亜硫酸曹達3%、硫酸9%、芒硝15%を含有せる水溶液中で65℃で4時間処理すれば、実施例1と同様アセタール化浴は安定であり、純白にして耐熱水性良好な繊維を得る。

実施例 3

実施例2と同様な繊維を10cmに切断し芒硝150g/lの水溶液中に80℃で10分間浸漬後圧搾脱液後120℃で10分間乾燥し、サクシナルデヒド2%、亜硫酸曹達3%、硫酸15%、芒硝20%よりなる水溶液中で75℃ 3時間処理すれば、無色の耐熱水性良好なる捲縮繊維が得られる。

実施例 4

実施例1と同様な繊維を150℃で乾燥後220℃で5分間乾熱処理し、グリオキザール2%、亜硫酸曹達3%、硫酸15%、芒硝15%よりなる水溶液中で70℃で60分間処理すれば耐熱水性良好な純白な

繊維を得る。

実施例 5

実施例2と同様の繊維をテトラメトキシプロパン10%、酸性亜硫酸曹達10%、芒硝5%よりなる水溶液中に常温に於て10分間浸漬し、圧搾して、硫酸12%、芒硝21%よりなる水溶液中で75℃で25分間処理すれば純白にして耐熱水性良好なる繊維を得る。

実施例 6

牛乳カゼイン15%を含有するポリビニルアルコール系繊維を125℃で12分間乾燥しテトラメトキシプロパン1%、硫酸11%、亜硫酸曹達2%、芒硝14%を含有する水溶液中で70℃で3.5時間処理すれば、純白にして耐熱水性良好な繊維を得る。得られた繊維は直接染料及び酸性染料によく染まる。

実施例 7

実施例1と同様の繊維をテトラメトキシプロパン2%、エチレンジアミン4%、硫酸9%、芒硝14%よりなる水溶液中で73℃で5時間処理すれば着色せざる酸性染料に良く染色される繊維を得る。

特許請求の範囲

常法により紡出せるポリビニルアルコール繊維を湿潤状態のまま又は乾燥或は熱処理等を施した後、グリオキザール、サクシナルデヒド、 α -ヒドロキシアデポアルデヒド、マロナルデヒド、テレフタルアルデヒド等のダイアルデヒド或は之等アルデヒドのアセタール化物に酸触媒及塩類を共存せしめたる水溶液中に特に重亜硫酸塩、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、エチレンジアミン、青酸等のアルデヒドと附加化合物を形成し得る物質を添加したるアセタール化浴にて処理することを特徴とするポリビニルアルコール系合成繊維の架橋アセタール化方法。